

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 24.595.

N° 1.453.925

Classification internationale : B 01 j // C 07 c

**Procédés chimiques en phase vapeur et appareil pour leur mise en œuvre notamment pour la préparation d'acide peracétique et acétique.**

Société dite : CELANESE CORPORATION OF AMERICA résidant aux États-Unis d'Amérique.

**Demandé le 13 juillet 1965, à 16<sup>h</sup> 40<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 22 août 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 40 du 30 septembre 1966.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 13 juillet 1964, sous le n° 382.224, au nom de M. Jesse Peyton BARFIELD Jr.)

La présente invention concerne des procédés chimiques qu'on effectue en phase vapeur et un appareil pour leur mise en œuvre.

Quand on effectue des réactions chimiques en phase vapeur, il est fréquemment nécessaire de contrôler soigneusement les conditions dans la zone de réaction non seulement pour dissiper la chaleur qui est fréquemment engendrée quand la réaction se déroule à la vitesse normale, mais aussi pour éviter des concentrations locales de l'un ou l'autre des réactifs, notamment pour empêcher des conditions explosives qui pourraient apparaître en l'absence d'un tel contrôle. On doit donc prévoir dans l'appareil des moyens servant à ces réactions pour garantir que les réactifs dans la zone de réaction soient mélangés aussi rapidement et aussi efficacement que possible. Par exemple, dans la production de l'acide peracétique comme il est décrit dans le brevet des États-Unis d'Amérique, n° 2.314.285 on fait réagir l'acétaldéhyde avec de l'oxygène gazeux. Il y a lieu d'amener la réaction uniformément à la température nécessaire et la maintenir à cette température sous une pression réglée. Pour obtenir ce résultat, l'oxygène doit être rapidement mélangé avec le contenu de la zone de réaction afin d'en régler la conversion, car autrement des problèmes sérieux de contrôle de la transmission de chaleur et de la pression ne peuvent manquer de se poser.

Selon l'invention, un appareil qui convient à la mise en œuvre de réactions chimiques exothermiques en phase vapeur comprend un récipient comportant une chambre de réaction ayant une entrée et une sortie, cette entrée étant munie d'un injecteur disposé pour fournir du gaz réactif à la chambre de réaction et aspirer du gaz de son voisinage dans la chambre de réaction et le mélanger avec le gaz réactif avant de le décharger dans cette chambre, et des moyens de refroidissement dans ledit récipient pour dissiper la

chaleur de réaction engendrée dans la chambre de réaction.

Parmi les réactions gazeuses exothermiques auxquelles la présente invention est applicable, on citera l'oxydation de l'éthane, du propane, du butane, de l'isobutane, du pentane et d'autres alcanes, y compris leurs mélanges comme par exemple le gaz naturel ou les gaz des raffineries de pétrole; l'oxydation d'autres hydrocarbures, par exemple le propylène, le butylène et les alkylènes supérieurs, etc; la chloration des hydrocarbures comme le méthane et les autres alcanes énumérés ci-dessus; et l'oxydation des aldéhydes aliphatiques saturés, par exemple de l'acétaldéhyde en acide peracétique. On trouvera beaucoup d'autres exemples de réactions gazeuses exothermiques dans l'abondante littérature de la chimie organique, par exemple dans l'ouvrage de Withmore « Organic Chemistry », seconde édition, 1951, publié par D. Van Nostrand Company, Inc. (New York). La présente invention est d'un intérêt particulier lorsqu'on effectue des réactions de chaînes à radicaux libres en l'absence d'un catalyseur ou avec une légère catalyse.

Grâce à l'invention, on dispose d'un moyen de réglage simple et sûr des réactions chimiques en phase vapeur, en permettant de plus une transmission de chaleur efficace dans le réacteur par les vitesses élevées des gaz qu'on peut obtenir. Si les radicaux libres sont initialement produits, ils sont amenés rapidement à proximité étroite du courant d'alimentation.

Egalement selon l'invention, dans un procédé de mise en œuvre d'une réaction chimique exothermique, dans lequel on fournit du gaz réactif en un courant à l'entrée d'une zone de réaction d'où l'on récupère un courant du produit, ce gaz réactif fourni est dilué avant son admission dans la zone de réaction avec du gaz se trouvant déjà dans cette zone de réaction et aspiré du voisinage de l'entrée.

L'invention est illustrée sur les dessins annexés sur lesquels :

La figure 1 est une vue en plan, avec arrachement partiel, de l'appareil selon l'invention;

La figure 2 est une coupe axiale de l'appareil représenté à la figure 1 par la ligne II-II de cette dernière;

La figure 3 est une coupe axiale, partiellement éclatée, d'une partie de l'appareil représenté aux figures 1 et 2;

La figure 4 est un schéma montrant le mouvement général du contenu gazeux dans l'appareil selon les figures 1 et 2, quand cet appareil est en fonctionnement;

La figure 5 est une vue de côté, partiellement en coupe et partiellement en arrachement, d'un autre mode de réalisation de l'invention;

La figure 6 est une coupe par la ligne VI-VI de la figure 5; et

La figure 7 est une vue de côté à plus grande échelle et avec coupe partielle d'une partie de l'injecteur et du dispositif d'alimentation apparaissant à la figure 5.

En se référant d'abord aux figures 1 et 2, un réacteur comprend une chambre de réaction cylindrique 1 présentant des parois latérales intérieure 2 et extérieure 3 ainsi que des parois terminales opposées supérieure 5 et inférieure 4. Le rapport de la surface exposée au volume dans la chambre 1 est de préférence inférieur à environ  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Des ailettes longitudinales radiales 12 sont fixées, par exemple par soudage, à la paroi latérale intérieure 2 de la chambre de réaction 1 et s'étendant partiellement vers l'intérieur en direction de l'axe de la chambre 1. Les ailettes 12 sont en un matériau conducteur de chaleur, de préférence du type qui résiste à l'attaque par les acides acétique et peracétique chauds, par exemple l'aluminium, l'étain, et le magnésium, ces ailettes servant à dissiper de la zone de réaction au moins une partie de la chaleur engendrée par la réaction chimique exothermique entre les réactifs gazeux contenus dans la chambre 1. Ces ailettes servent également à diriger le courant gazeux.

Un injecteur 24 débouche dans la chambre de réaction 1 à travers la paroi inférieure 4. On peut charger un mélange des constituants gazeux formant la charge gazeuse de réaction à travers un ajutage d'actionnement 32 (voir fig. 3) de l'injecteur 24 dans la chambre de réaction 1. Il en résulte que le contenu gazeux de la chambre 1 est aspiré dans l'injecteur 24 et expulsé dans cette chambre de réaction 1 après un mélange intime avec de la charge fraîche.

Une ouverture 16 est prévue dans la paroi terminale 5 pour soutirer les produits de réaction de la chambre 1.

Une chemise de transmission de chaleur 20 entoure la paroi de la chambre 1 et présente une ouverture d'entrée 6 et une ouverture de

sortie 7 assurant la circulation d'un fluide convenable de transmission de chaleur afin de transférer la chaleur de la chambre de réaction vers l'extérieur de celle-ci.

Les parois terminales 4 et 5 de la chambre 1 sont représentées à la figure 2 comme étant amovibles. Une telle construction n'est cependant pas indispensable à la condition de prévoir d'autres ouvertures convenables, par exemple une ou plusieurs ouvertures pratiquées dans les parois pour permettre d'accéder à l'intérieur de l'appareil, notamment aux fins d'inspection, et aussi pour permettre d'introduire l'injecteur 24 dans la chambre de réaction et le retirer de cette chambre par exemple pour l'inspecter, le nettoyer, le régler ou le remplacer. Dans l'appareil représenté aux figures 1 et 2, les deux parois 4 et 5 sont amovibles grâce à l'utilisation des boulons filetés 18 pour les maintenir en position d'assemblage. Des bagues toriques 22 servent à protéger les joints contre la fuite des gaz.

Un ensemble de disque de rupture indiqué par la référence 10 est indispensable pour permettre le cas échéant, de libérer rapidement le contenu gazeux du réacteur.

La chambre de réaction est également pourvue d'un accès 14 pour l'introduction d'un dispositif approprié de mesure de la température.

La charge à la chambre de réaction 1 est admise par un conduit 26, et les produits gazeux de réaction sont évacués par un conduit qui n'est pas représenté mais qui est raccordé à l'orifice d'évacuation 6.

La figure 3 est une coupe axiale partiellement éclatée d'un injecteur convenable indiqué en 24 sur les figures 1 et 2, montrant également une partie de la paroi inférieure 4 et une partie du conduit d'alimentation 26.

A la figure 3, on voit que l'injecteur 24 comprend un ajutage de commande 32 ayant une buse filetée qu'on visse dans un trou taraudé dans la paroi inférieure 4. Cet ajutage 32 se raccorde convenablement à l'extrémité du conduit 26. Par exemple, l'ajutage 32 peut être soudé à l'extrémité de ce conduit 26.

Outre l'ajutage de commande 32 à travers lequel la charge à la chambre de réaction 1 doit passer tout d'abord, l'injecteur 24 comprend également un éjecteur 28 qui comprend un ajutage mélangeur 29 auquel est fixée une jupe 31 présentant des entrées ou des ouvertures 30 pour l'admission du contenu gazeux de la chambre de réaction 1. De telles ouvertures sont indiquées en 30 à la figure 3 et représentent deux ouvertures ou fentes opposées l'une à l'autre, dont l'axe horizontal est perpendiculaire à l'axe horizontal de deux autres ouvertures du même type, bien que le nombre de telles ouvertures ou fentes espacées puisse être quelconque à la condition de conserver une résistance mécanique suffisante

de la jupe 31. Cette jupe 31 est soudée par points à l'ajutage d'actionnement 32, dont la sortie est en alignement vertical avec l'axe vertical de l'ajutage mélangeur 29. Pour faciliter la représentation, l'injecteur de l'injecteur est représenté comme étant légèrement surélevé par rapport à l'ajutage d'actionnement 32, mais cette surélévation n'existe pas dans la position normale de fonctionnement de l'appareil.

L'extrémité de sortie de l'injecteur 24 comprend un diffuseur 33 relié à une extrémité d'une gorge 35 qui est reliée à son autre extrémité à l'ajutage mélangeur 29. Cette gorge et cet ajutage mélangeur ne constituent qu'un seul passage ininterrompu, et la terminologie utilisée a seulement pour but de désigner les différentes zones du même passage aboutissant au diffuseur et constituant conjointement une zone de mélange dans laquelle des mélanges de gaz peuvent avoir lieu à des taux variables.

Les dimensions et la construction des divers éléments de l'injecteur dépendent de la composition de la charge gazeuse particulière au réacteur, du débit d'alimentation, du taux de réaction des constituants gazeux de la charge, de la taille de la chambre de réaction, de la pression de fonctionnement, de la durée de séjour optimale et de divers autres facteurs utiles. Pour un injecteur à travers lequel on envoie une charge gazeuse d'acétaldéhyde et d'oxygène dans une chambre de réaction d'un volume de 16,66 litres, les dimensions appropriées sont les suivantes : diamètre du diffuseur à l'extrémité de sortie : 15,87 mm; taux de conicité du diffuseur : 8 %; longueur totale de l'injecteur à partir de l'extrémité de la jupe et jusqu'à l'extrémité du diffuseur : 93,25 mm; longueur de la gorge : 25,4 mm; longueur de l'ajutage mélangeur et de la jupe : 31,75 mm; conicité de l'ajutage mélangeur : 3° 36'; diamètre de l'ajutage mélangeur à son extrémité inférieure : environ 6,68 mm; diamètre de l'ajutage mélangeur à 3,17 mm au-dessus de son extrémité inférieure :  $6,35 \pm 0,05$  mm; largeur des fentes dans la jupe : 4,76 mm; diamètre de l'extrémité de sortie de l'ajutage d'actionnement : 1,58 mm; diamètre intérieur de l'extrémité d'entrée de l'ajutage d'actionnement : 9,52 mm. Dans cet appareil, on place de préférence l'extrémité de sortie de l'ajutage d'actionnement dans la partie inférieure de l'ajutage mélangeur en un point où le diamètre de celui-ci est de  $6,35 \pm 0,127$  mm.

Les parties intérieures de l'appareil, c'est-à-dire la chambre de réaction, l'injecteur et les ailettes longitudinales doivent avoir des surfaces offrant le maximum de résistance à l'attaque par les constituants gazeux de la charge et par les produits gazeux de la réaction. Par exemple, dans l'oxydation de l'acétaldéhyde en phase vapeur avec de l'oxygène gazeux en acide peracétique, on peut fabriquer les éléments précités en alumi-

nium ou en magnésium. On peut également recouvrir leur surface d'un métal qui résiste à la corrosion, comme l'étain, ou avec une matière organique résistant à la corrosion et à la chaleur, par exemple des composés polymères organiques halogénés à l'état solide, et notamment les divers hydrocarbures polymères fluorés solides, y compris le polytétrafluoroéthylène.

Pour obtenir des résultats les plus uniformes, et si l'on utilise un réacteur en aluminium, il est avantageux de rendre passives les surfaces du réacteur. Pour cela, on peut par exemple appliquer de l'acide nitrique aux surfaces intérieures du réacteur avant l'utilisation. Un traitement convenable consiste à mettre le réacteur en contact avec de l'acide nitrique aqueux à 50 % à température ambiante (20 à 30 °C) pendant 16 heures environ, ensuite à rincer avec de l'eau distillée, à laver avec de l'acétone et à sécher. En variante, on peut rendre passives les surfaces intérieures du réacteur en aluminium en procédant à la réaction, par exemple la réaction d'acétaldéhyde avec l'oxygène, dans ce réacteur pendant une période prolongée. Un tel traitement consiste par exemple à envoyer dans le réacteur un mélange de 16 % molaires d'oxygène et 84 % molaires d'acétaldéhyde pendant 16 heures tout en élevant progressivement la température du réacteur d'une valeur initiale de 140 °C à une température finale de 160 °C, et à régler la durée de séjour à une valeur à laquelle le taux de réaction de l'oxygène est maintenu à environ 90 % pendant toute la période de 16 heures. Après ce traitement, les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes que ceux avec l'acide nitrique pour la « passivation ».

Dans une opération typique de mise en œuvre du présent procédé, on charge un courant gazeux de réactifs à partir d'une source d'alimentation (indiquée en 34 sur les figures 2 et 3) dans la chambre de réaction 1 par le conduit 26 à l'extrémité de sortie duquel est monté l'ajutage d'actionnement 32 faisant partie de l'injecteur 24. Le courant de charge gazeuse initialement admis traverse l'extracteur 28, en aspirant en même temps dans ce courant une portion du mélange gazeux qui se trouve déjà dans cette chambre. Les gaz combinés sont ensuite admis dans la chambre.

Le schéma de l'écoulement gazeux est indiqué par les flèches 38 à la figure 4, les flèches inférieures montrant l'aspiration ou la succion du mélange gazeux déjà dans la chambre pour l'incorporer au courant gazeux de charge.

Les figures 5, 6 et 7 représentent un second mode de réalisation de l'appareil.

Dans ce mode de réalisation, un réacteur 40 comprend une chambre de réaction 42 munie d'une chemise de transmission de chaleur 44, laquelle chemise comporte (fig. 5) des entrées appropriées 46, 48, 49 pour le fluide de trans-

mission de chaleur et des sorties 50, 52, 54 pour ce fluide. L'entrée 46 et la sortie 50 du fluide ont pour but principal d'amener et d'évacuer respectivement le fluide de transmission dans et hors des tubes en U 118.

La paroi inférieure 56 et la paroi supérieure 58 du réacteur 40 peuvent être amovibles, comme il est représenté.

Le réacteur 40 comprend également un ensemble de disque de rupture 60 (fig. 5) afin de libérer rapidement si nécessaire le contenu gazeux du réacteur et des logements thermométriques 62, 64, 66 permettant d'introduire des éléments appropriés de mesure de température, par exemple des thermocouples.

La charge pénètre dans la réacteur 40 par le conduit d'alimentation 68 qui transporte l'un des réactifs gazeux, par exemple l'acétaldéhyde, et le conduit d'alimentation 70 servant à transporter un autre réactif gazeux, par exemple l'oxygène de qualité commerciale. Les conduits d'alimentation 68 et 70 traversent une ouverture dans la paroi de fond 56 (fig. 5) et les réactifs sont admis dans un injecteur 72, comme il est montré aux figures 5 et 7.

Le conduit d'alimentation 70 débouche dans le 68 à travers une ouverture dans sa paroi, comme il est indiqué en 74 sur les figures 5 et 7. De cette façon, les deux charges sont amenés séparément de bas en haut en des courants parallèles à travers l'injecteur 72. Le conduit 70 se termine en un ajutage d'actionnement 76 (fig. 7) ayant une ouverture 78 dont la dimension est réglée en agissant sur un robinet à pointeau 80 muni d'une manette 82 de commande du pointeau.

L'injecteur 72 comprend également un ajutage mélangeur 84 auquel est rapportée une jupe 86 présentant des orifices 88 qu'on aperçoit à la figure 5. La sortie 78 de l'ajutage d'actionnement 76 est en alignement vertical avec l'axe vertical de l'ajutage mélangeur 84.

L'injecteur 72 comprend également un éjecteur 90, une extrémité de sortie comprenant un diffuseur 92 relié à une extrémité d'une gorge 94 laquelle est reliée par son autre extrémité à l'ajutage mélangeur 84. Le diffuseur 92 présente à son extrémité de sortie un prolongement 96 relié à un échangeur de chaleur 98.

Cet échangeur 98 comprend une tête amovible 100 et un faisceau de tubes 102 fixé à un plateau supérieur 103 et se terminant par une tête inférieure 104. La tête 100 est formée de sections 106 et 108. Le fluide de transmission de chaleur est admis dans la section 106 de la tête 100 à travers un conduit d'entrée 110. L'espace libre dans la section 106 et la partie correspondante (par exemple la moitié) du plateau 103 constituent un collecteur d'entrée dans les tubes du faisceau 102 qui assurent l'écoulement du fluide de transmission vers le bas en direction de la

tête inférieure 104. De cette tête inférieure 104, le fluide de transmission remonte à travers les autres tubes du faisceau qui aboutissent à un collecteur de retour ou de sortie formé par l'espace libre dans la section 108 de la tête 100 et la partie restante du plateau 103, et ensuite le fluide sort par un conduit 114.

Le fluide de transmission de chaleur qui circule dans le faisceau de tubes 102 peut être l'eau ou un autre fluide approprié.

L'échangeur de chaleur 98 présente une série d'ouvertures 116 ménagées dans ses parois latérales, de préférence sur le pourtour de la paroi latérale proche du sommet de la chambre de réaction 42.

Un dissipateur de chaleur par exemple sous forme de l'échangeur 98 permet un meilleur réglage de la température dans la chambre de réaction que celui qu'on pourrait obtenir à l'aide d'un dispositif de dissipation de chaleur comme celui des figures 1 et 2 sous forme d'ailettes longitudinales 12, et il peut être utilisé conjointement avec un tel dispositif ou seul. De préférence, on utilise cependant l'échangeur de chaleur 98 en combinaison avec d'autres moyens de dissipation de chaleur par échange dans la chambre de réaction 42, comprenant une série de tubes en U 118 disposés dans des positions convenables dans l'espace annulaire 120 entre l'extérieur de l'échangeur 98 (et l'injecteur 72 qui lui est relié) et la paroi latérale 122 de la chambre de réaction 42. Un nombre quelconque de tels tubes, ayant par exemple 12,7 à 38,1 mm ou plus de diamètre extérieur, peut être installé dans l'espace annulaire 20, comme on voit par exemple sur les figures 5 et 6.

Le fluide de transmission de chaleur qui circule dans les tubes en U 118 y est admis par des ouvertures 124 dans la chemise 44 sur un côté du séparateur annulaire 112, et ce fluide est évacué sur l'autre côté de ce séparateur à travers des ouvertures 126 pratiquées dans la chemise. Le séparateur annulaire 112 empêche un mélange entre les fluides de transmission de chaleur pénétrant dans les tubes 118 et sortant de ces tubes, respectivement.

Éventuellement, les tubes en U 118 peuvent être pourvus d'ailettes pour améliorer la dissipation de chaleur de la zone de réaction.

Un conduit de sortie 128 traverse la chemise 44 pour déboucher dans la chambre de réaction 42.

En fonctionnement du réacteur de la figure 5, le processus est essentiellement le même qu'avec le réacteur des figures 1 et 2. Les réactifs, par exemple l'acétaldéhyde et l'oxygène, qui sont admis par les conduits d'alimentation 68 et 70 sont mélangés dans l'injecteur 72 et arrivent ensuite, ensemble avec des produits gazeux de réaction qui sont déjà dans le réacteur et qui sont aspirés dans les orifices 88, dans le mélan-

geur 84, où les réactifs initiaux et les produits gazeux de réaction sont mélangés ensemble. Le mélange passe ensuite vers le haut à travers l'extracteur 90 dans l'échangeur 98, et ensuite vers l'extérieur par les orifices 116. Une partie du produit est soutirée par le conduit de soutirage 128 alors que le restant des produits gazeux de réaction est aspiré dans les orifices 88 pour se mélanger avec les réactifs admis et être remis en circulation comme il vient d'être décrit.

Les conditions opératoires et le déroulement du procédé sont les mêmes qu'avec le réacteur des figures 1 et 2.

La proportion d'oxygène dans la charge doit être maintenue à une valeur assez faible pour éviter que le mélange ne devienne explosif dans les conditions existantes. Une proportion d'oxygène dans le mélange d'alimentation qui n'offre aucun danger est de 12 % molaires environ ou moins. Il est souhaitable que l'oxygène représente au moins 5 % molaires, et de préférence un peu plus (par exemple 7 à 9 % molaires environ) dans le mélange d'alimentation. L'oxygène peut être sous une forme sensiblement pure ou peut être dilué, par exemple avec de l'air. L'oxygène peut être admis avec une teneur d'environ 3 à 7 % en volume, et plus précisément d'environ 5 % en volume, d'azote par rapport au volume total d'oxygène et d'azote dans la charge. L'utilisation d'une composition prédéterminée facilite le réglage du fonctionnement en simplifiant la détermination de la conversion par l'oxygène. On peut également utiliser d'autres gaz diluants qui restent sensiblement inertes dans les conditions de la réaction, par exemple l'argon, l'hélium, l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone ou leurs mélanges.

Les rapports molaires les plus élevés de l'acide peroxyacétique ( $\text{AcOOH}$ ) à l'acide acétique ( $\text{AcOH}$ ) sont obtenus lorsque l'oxygène n'est pas entièrement réagi. Il en résulte qu'on préfère établir les conditions opératoires, y compris le rapport molaire d'oxygène à l'acétaldéhyde dans la charge, de façon que la quantité d'oxygène qui réagit avec l'acétaldéhyde soit inférieure à 100 %, par exemple d'environ 98 % ou un peu plus. Quand on utilise ces conditions préférées, les produits gazeux de réaction qu'on soutire de la zone de réaction contiennent un rapport molaire de  $\text{AcOOH}$  au  $\text{AcOH}$  d'au moins 10 : 1 environ.

Habituellement, il n'est pas nécessaire de préchauffer les constituants gazeux de la charge et il suffit de vaporiser l'acétaldéhyde et de le maintenir dans cet état jusqu'à son admission dans le réacteur. On peut cependant si l'on désire préchauffer l'acétaldéhyde pour amorcer la réaction pendant la mise en route, ou aux fins de réglage.

On effectue la réaction à une température qu'on maintient dans l'intervalle de 80 à 200 °C. On obtient les meilleurs résultats au-dessous

d'environ 180 °C, de préférence entre 120 et 180 °C, par exemple entre environ 130 ou 140 et 170 °C environ. Si la pression manométrique de la réaction est de 1,4 à 1,75  $\text{kg/cm}^2$ , on obtient des résultats particulièrement avantageux avec une température d'environ 135 °C.

L'intervalle des pressions manométriques de la réaction peut varier entre par exemple 0 et 2,1 ou 2,8 ou même 3,5  $\text{kg/cm}^2$ , ou même plus, selon les exigences ou comme on le désire. Si l'on augmente la pression de réaction, la température (pour une durée de séjour donnée dans le réacteur) nécessaire pour obtenir une conversion d'oxygène de 98 % par exemple ou plus, diminue et pour certaines pressions, par exemple d'environ 3,5  $\text{kg/cm}^2$ , la température du fluide de refroidissement est suffisamment basse pour condenser une portion de la matière de réaction, ce qui est général indésirable. Par conséquent, la pression manométrique optimale est de l'ordre de  $2,1 \pm 0,35 \text{ kg/cm}^2$  pour la conversion de l'acétaldéhyde en acide peracétique.

La durée de contact ou de séjour dans le réacteur peut être relativement longue. La durée optimale dépend en grande partie de la température de réaction et peut être par exemple de 5 à 30 ou 35 secondes ou plus, si l'on effectue la réaction sous une pression atmosphérique ou très voisine de l'atmosphérique. Sous des pressions plus élevées, le taux de réaction augmente et la durée optimale de contact est plus courte.

La séparation de l'acide peracétique et de l'acide acétique des produits de réaction soutirés du réacteur peut se faire par tout procédé commode. Dans une technique efficace, on envoie le courant gazeux qui sort du réacteur directement dans la partie intermédiaire d'une colonne de distillation. On envoie un solvant inerte dans la colonne et on soutire de la base de cette colonne une solution des acides peracétique et acétique dans le solvant sous forme liquide. On soutire les vapeurs de l'acétaldéhyde non réagi du sommet de la colonne, c'est-à-dire au-dessus du point d'admission de l'effluent gazeux de la zone de réaction. On peut recycler ces vapeurs d'acétaldéhyde à la zone de réaction avec des nouvelles quantités d'oxygène. D'autres gaz comme l'oxygène non réagi (s'il est présent) ou  $\text{CO}$  ou  $\text{CO}_2$  produits dans le réacteur, sortent de l'installation par le sommet de la colonne de distillation précitée.

Le solvant utilisé dans la colonne de distillation est de préférence du type dont le point d'ébullition se situe entre celui de l'acétaldéhyde et celui de l'acide peracétique, et de façon particulièrement préférée, un solvant qui bout au-dessous de 80 °C. On citera parmi les solvants de ce type, le méthanol, le méthylal, et l'acétate de méthyle. On peut éventuellement utiliser l'eau comme solvant.

La solution d'acide peracétique qu'on récupère à la base de la colonne contient également de l'acide acétique, mais cela ne prête pas à objection sur le plan industriel.

Un exemple plus concret de la production de l'acide peracétique en oxydant l'acétaldéhyde avec l'oxygène est donné ci-après :

*Exemple.* — On munit un réacteur en aluminium d'une capacité de 16,66 litres et de la construction générale représentée aux figures 1 et 2, de quinze ailettes longitudinales en aluminium dont les dimensions sont  $2,54 \times 0,317 \times 30$  cm. L'injecteur y compris son éjecteur est également en aluminium, et les dimensions et l'agencement des divers éléments sont les mêmes que précédemment décrits et représentés sur le dessin. Le rapport de la surface exposée au volume du réacteur est de  $0,37 \text{ cm}^{-1}$ . On utilise un disque de rupture en aluminium supportant une pression manométrique de  $3,5 \text{ kg/cm}^2$ .

Pour préparer le réacteur au fonctionnement, on polit légèrement les surfaces exposées à l'aide d'une toile d'émeri n° 320 humectée avec de l'eau distillée. Après ce polissage, on lave soigneusement les surfaces avec de l'eau distillée et on les sèche ensuite par un lavage à l'acétone. Le disque de rupture est également lavé à l'acétone. On assemble ensuite le réacteur et on vérifie la pression. On trouve que le réacteur est passif pendant les quelques premières heures de son fonctionnement.

Comme premier stade de mise en route de l'installation, on chauffe le réacteur en faisant circuler de la vapeur dans sa chemise jusqu'à une température d'environ  $110^\circ\text{C}$ . On fait passer de l'azote dans le réacteur et on règle sa pression manométrique à  $1,75 \text{ kg/cm}^2$ .

On charge de l'acétaldéhyde dans une colonne de vaporisation à 18 plateaux de 10 cm, d'où on soutire les vapeurs d'acétaldéhyde sous une pression manométrique de  $3,5 \text{ kg/cm}^2$  et on envoie ces vapeurs dans le réacteur à travers un débitmètre à orifice incorporé sous un débit d'environ  $7,71 \text{ kg/heure}$  et à travers un échangeur de chaleur qui précède immédiatement l'admission dans le réacteur, pour assurer une température constante des vapeurs.

On fait passer les vapeurs d'acétaldéhyde et d'azote à travers le réacteur vers une colonne de récupération de l'acide peracétique. Cette colonne est en aluminium à 36 plateaux de 15 cm. On envoie de l'acétate de méthyle dans cette colonne et on règle cette colonne pour récupérer l'acétaldéhyde en un courant supérieur et l'acétate de méthyle (MeAc) comme un résidu. On ajoute au courant supérieur de la colonne de récupération de l'azote sous un débit horaire de  $0,14 \text{ m}^3$  pour garantir que l'oxygène, lorsqu'il sera introduit dans le réacteur, ne forme pas un mélange explosif dans le condenseur du courant supérieur.

Lorsque les débits sont réglés et que l'acétaldéhyde circule correctement, on amorce l'admission de l'oxygène dans le réacteur en le mélangeant par petites doses avec la charge d'acétaldéhyde alimentant le réacteur ou en variante avec la charge d'acétaldéhyde. Ainsi, on peut ajouter l'oxygène avec le AcH à environ 30 à 45 cm en amont du réacteur. Après chaque addition d'oxygène, on observe une montée progressive de la température dans le réacteur. Au bout de 3 à 5 minutes, l'oxygène commence à apparaître dans l'échappement de ventilation de la colonne de récupération. On contrôle la concentration de l'oxygène dans l'échappement pour déterminer le degré de la conversion. Une conversion d'au moins 50 % d'oxygène à chaque stade d'introduction d'oxygène est souhaitable pour empêcher ainsi le passage d'une quantité importante d'oxygène non réagi hors du réacteur. Le débit total d'oxygène au réacteur est de 608 g à l'heure. Après l'établissement de ce débit, on règle la température du réacteur pour obtenir la conversion désirée. Dans cet exemple, la température de la réaction est de  $135^\circ\text{C}$ . La différence normale entre la température du réacteur est celle de la chemise est d'environ  $7^\circ\text{C}$ .

Dans des conditions opératoires régulières, la charge du réacteur contient environ 7 % molaires d'oxygène, environ 5 % molaires d'azote et le restant de l'AcH. (On peut éventuellement supprimer l'azote). La pression manométrique dans le réacteur est d'environ  $17,5 \text{ kg/cm}^2$  et la durée moyenne de séjour est d'environ 25 secondes.

La colonne de récupération fonctionne sous pression atmosphérique. Avec une solution de 25 % en poids d'acide peracétique dans le MeAc comme courant de résidu, la température à la base de la colonne est d'environ  $71^\circ\text{C}$ .

On ajoute 100 p.p.m. d'un agent de chélation (« Victor 53 ») à titre de stabilisant dans une solution d'acide acétique et de MeAc dans la base de la colonne de récupération à l'aide d'une pompe. On analyse périodiquement le courant de base de la colonne de récupération pour déterminer les teneurs en acide acétique et en acide peracétique, le rapport molaire étant au-dessus de 2 : 1 et habituellement d'environ 3 : 1. La conversion d'oxygène est d'environ 94 à 99 % et habituellement d'environ 98 %.

#### RÉSUMÉ

A. Appareil permettant la mise en œuvre de réactions chimiques exothermiques en phase vapeur, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° Il comprend un récipient comportant une chambre de réaction ayant une entrée et une sortie, cette entrée étant munie d'un injecteur disposé pour fournir du gaz réactif à la chambre de réaction et aspirer du gaz de son voisinage

dans la chambre de réaction et le mélanger avec le gaz réactif avant de le décharger dans cette chambre, et des moyens de refroidissement dans ledit récipient pour dissiper la chaleur de réaction engendrée dans la chambre de réaction;

2° Les moyens de refroidissement comprennent un échangeur de chaleur disposé à l'intérieur du récipient et comportant des canalisations pour permettre de recevoir l'effluent de l'injecteur, le refroidir et le décharger dans la chambre de réaction;

3° Le rapport de la surface de la chambre de réaction exposée aux réactifs à son volume est inférieur à environ  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

B. Procédé permettant la mise en œuvre d'une réaction chimique exothermique, dans laquelle on fournit un gaz réactif sous forme d'un courant à une entrée dans une zone de réaction, dont on soutire un courant de produit, ce procédé étant caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° On dilue le gaz réactif avant son admission

dans la zone de réaction avec du gaz qui est déjà présent dans cette zone de réaction et qui est aspiré du voisinage de ladite entrée;

2° On applique ce procédé à l'oxydation de l'acétaldéhyde en acide peracétique en phase vapeur;

3° La conversion d'oxygène dans la zone de réaction est incomplète mais est d'au moins 98 % molaires, on maintient la température de réaction entre 80 et 200 °C et on règle la durée de séjour du mélange dans le réacteur entre 5 et 30 secondes dans la gamme des températures indiquée.

C. A titre de produits industriels nouveaux, les acides peracétique et acétique lorsqu'ils ont été produits par le procédé selon le paragraphe B ou un procédé techniquement équivalent.

Société dite :

CELANESE CORPORATION OF AMERICA

Par procuration :

SIMONNOT & RINUY

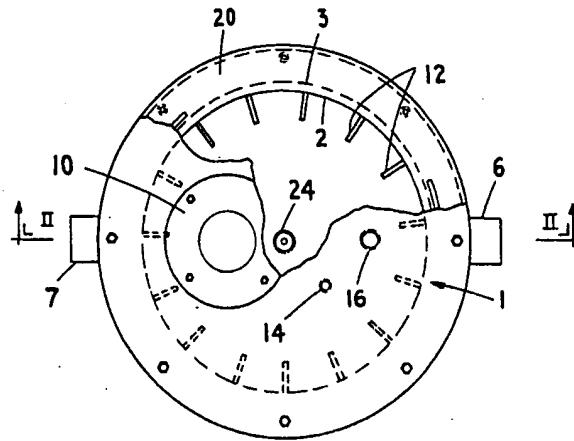


FIG. 1

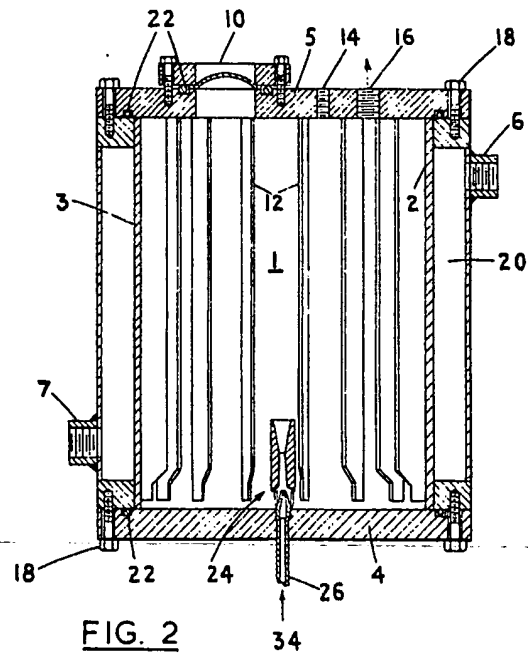


FIG. 2



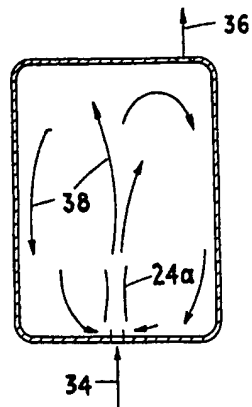


FIG. 4

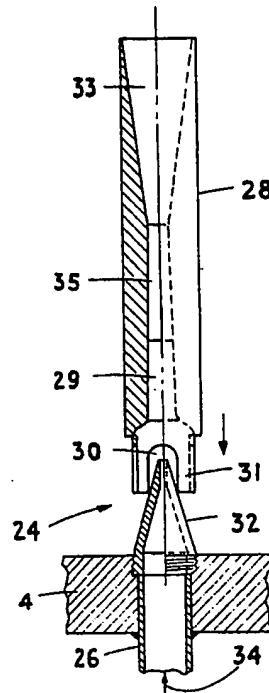


FIG. 3

Celanese Corporation of America

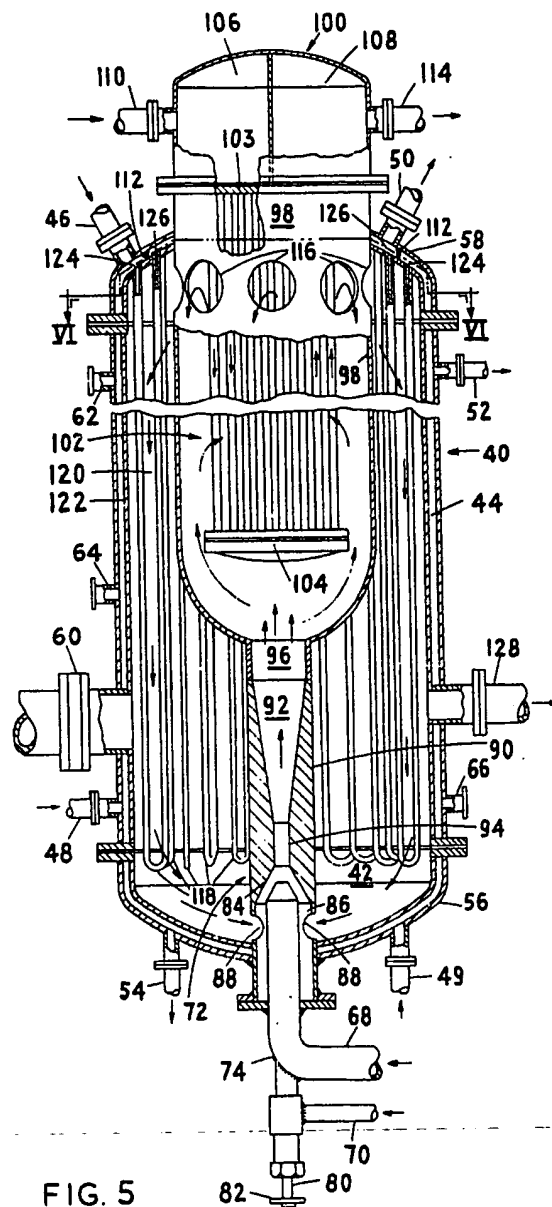


FIG. 5

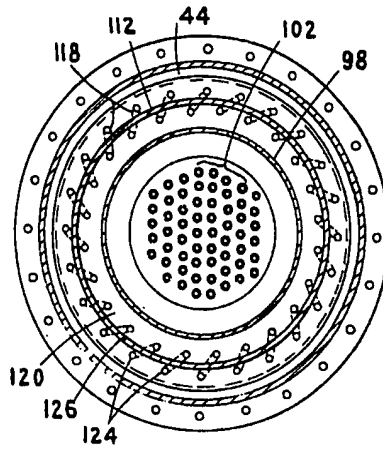


FIG. 6

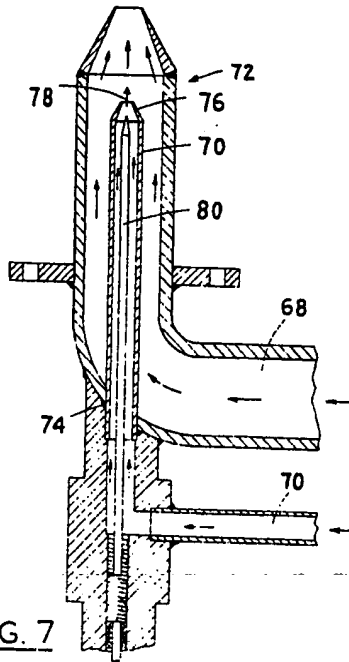


FIG. 7